

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217234
(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl. C03C 3/087
B60J 1/00
C03A 4/02

(21)Application number : 10-019755 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 30.01.1998 (72)Inventor : SASAGE MIZUKI
KUDO TORU
TANII SHIRO

(54) DEEP GRAY COLOR GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain glass that has low visible light transmission, largely low solar radiation and ultraviolet transmission with reduced excitation purity.
SOLUTION: This glass composition contains, based on the 100 pts.wt. of the mother components of soda lime silicate glass, 0.7-0.9 pt.wt. of Fe2O3 (the whole iron are calculated as Fe2O3), 0.8-3.0 pts.wt. of TiO2, 0.001-0.0035 pt.wt. of Se, 0.01-0.035 pt.wt. of CoO, 0-0.05 pt.wt. of Cr2O3, 0-0.5 pt.wt. of CeO2 and 0-0.5 pt.wt. of V2O5 in which the proportion of divalent iron is 22-30 wt.% calculated the whole iron as Fe2O3. The visible light transmission is <30%, calculating as the 4 mm thickness using the standard A light source.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公報番号

特開平11-217234

(13) 公開日 平成11年(1999)8月10日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

C 03 C 3/087
B 60 J 1/00
C 03 C 4/02

C 03 C 3/087
B 60 J 1/00
C 03 C 4/02

G

審査請求 未請求 請求項の範囲 4 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-19755

(71) 出願人 00000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22) 出願日 平成10年(1998)1月30日

(72) 発明者

押 みずき
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地
旭硝子株式会社内

(72) 発明者

工藤 達
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地
旭硝子株式会社内

(72) 発明者

谷井 史朗
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地
旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 崎名 敏治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 漆グレー色ガラス

(57) 【要約】

【課題】 可視光透過率が低く、日射透過率と紫外線遮避率が大幅に低く、かつ、耐熱強度が高いガラスを得る。

【解決手段】 重量表示式で、ソーダライムシリケートガラスからなる母玻分100に対し、着色成分として、 Fe_{2O_3} 换算全量: 0.7~0.9, TlO_{2O_3} : 0.8~3.0, SrO : 0.001~0.0035, CaO : 0.01~0.035, Cr_2O_3 : 0~0.05, CeO_2 : 0~0.5, V_2O_5 : 0~0.5を含有し、 P_2O_5 换算全量中の Fe_{2O_3} 换算2価鉄の割合が2.2~3.0%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソーダライムシリケートガラスからなる母

F e : O ₂	0.7~0.9	基盤部、
T i O ₂	0.8~3.0	重屈部、
S e	0.001~0.035	重屈部、
C o O	0.01~0.035	重屈部、
C r : O ₂	0~0.05	重屈部、
C e O ₂	0~0.5	重屈部、
V : O ₂	0~0.5	重屈部、

を含有し、F e : O₂に換算した全鉄中のF e : O₂は、示されている。しかし、このガラスは紫外線透過率が充分に低くないため、采光用のガラスとして使用した場合に、紫外線による内装の劣化を抑制できない。

【請求項2】 4mmの厚さに換算して、I S O - 9 0 6 0 にしたがって求めた紫外線透過率が1.0%以下である。

【請求項3】 4mmの厚さに換算して、標準C光源を用いて測定した主波長が4.90~5.56nmであり、標準C光源を用いて測定した刺激効率が7%以下である請求項1または2記載の透グレー色ガラス。

【請求項4】 ソーダライムシリケートガラスは、実質的に重量%で、

S i : O ₂	5.5~7.5%	
A l : O ₂	0.1~5%	
N a : O + K : O	1.0~1.8%	
C a O	5~15%	
M g O	1~6%	

からなることを特徴とする請求項1、2または3記載の透グレー色ガラス。

【技術的な詳細な説明】

【0001】

【明細書の属する技術分野】 本発明は、低い可視光透過率、低い紫外線透過率および低い遮熱度を有し、自動車のリヤガラスやサイドガラスに適した透グレー色ガラスに関する。

【0002】

【技術的背景】 F e : O₂、S e、C o O、N i O、C r : O₂等を含む典型的な中性灰白色耐候性ガラスはすでに知られている。しかし、このうち、ニッケルは、ガラス中でときどき磁化ニッケルの形成をもたらすので留意しない。磁化ニッケルは、日光ではほとんど発色できず、通常の状態ではガラスに色を与えないが、熱膨張係数が大きいので、ガラスの急冷熱化時などにガラスを破壊するのに大きな熱的エネルギーを発生させことがある。

ニッケルを含まず、かつ遮熱性のサンルーフやリヤガラスに適用できる程度に可視光透過率の低い透グレー色ガラスとして、以下のようなものがある。

【0003】 特開平2-64038には、F e : O₂を含有し、ニッケル、クロムを含有しないガラスが提示

成分100重量部に対し、着色成分として、

【0004】また、特開平4-275943(応光工業特許明細書第5393593号)には、F e : O₂換算で1.0~1.7重量%の全鉄、およびS e、C o Oを含有し、ニッケル、クロムを含有しないガラスが示されている。しかし、このガラスは、大島の鉄を含有するため、耐熱性的の熱効率が悪い。したがって、加熱炉から近い炉の更にも、素地をフリーズさせないと特別な工夫が必要となると考えられる。

【0005】また、特開平5-330847には、F e : O₂換算で1.4~4重量%の全鉄および必要に応じてC o O、S e、C r : O₂を含有するガラスが開示されている。このガラスも、全重量が多く、熱離が素地でない。

【0006】また、米国特許明細書第5411922号には、F e : O₂を0.90~1.90%含有する、F e : O₂、C o O、S e、T i O₂の組み合わせによる透グレー色ガラスが開示されている。

【0007】さらに、特開平8-157232には、F e : O₂、T i O₂、S e、C o Oの組み合わせによる透グレー色ガラスが、また、特開平9-315835には、F e : O₂、T i O₂、S e、C o O、C r : O₂の組み合わせによる透グレー色ガラスが開示されている。

【0008】 【明細書が賛成しようとする請求】 前述のように、米国特許明細書第5411922号、特開平8-157232および特開平9-315835には、F e : O₂、C o O、S e、T i O₂の組み合わせからなる着色剤を使用した透グレー色ガラスが開示されている。

【0009】 このうち、S eは可視光透過率を低くするための成分として加られているが、S eを含むガラスを焼成するには、撹散したS eの処理が必要であり、充分な融解を行なう必要があります。この処理では、低い透過率のガラスを得るために、S eの発色効率を良くし、かつ遮熱性の熱効率を抑制するとともに、ガラス中のS eの含有量は多くとも35ppmに抑制すべきである。

【0010】ところが、S eの発色効率と焼成時のS e

の溶融率とは、いずれも、浴融ガラスの還元比に依存しており、相反する因子である。すなわち、浴融ガラスが還元状態にある方が S_e の発色効率が高いが、還元率も増大する。特に、コーカスなどの還元剤をガラスの熔解時に添加して、浴融ガラスが酸素部に還元状態になるように制御すると、 S_e の還元率は著しく高くなる。

【0011】この観点で、効率よく S_e を使用するためには、浴融ガラスを条件の還元比に対する影響がある。具体的には、鉄の還元比を表現して $F_{e:O_2}$ に換算した鉄中の $O_{2:O_2}$ に換算した2個の割合(以下、この割合を $R E D O X$ ともいう)が $2.2 \sim 3.0\%$ になるように調整すべきである。

【0012】一方、2倍の鉄を含む程度以上含有したガラスは、溶融が困難になる場合がある。2倍の鉄は、浴融ガラスの熱伝導率を著しく低下させるので、これをある程度以上含むガラスは、通常のプロトガラスなどに用いる浴融炉で熔解することが難しい。この観点で、ガラスの $F_{e:O_2}$ が合計鉄の 0.25 重量%以下とすることが望ましい。

【0013】以上のように、効率の良い S_e の使用、およびガラスの浴融の難易の2つの観点を考慮すると、最終的に含有できる金鉄の量には一定の制限が生じる。すなわち、金鉄の含有量が过大になると、 $F_{e:O_2}$ が換算した2倍の鉄(以下、単に $F_{e:O_2}$ という)の含有量が 0.23 重量%以下で、 $REDOX$ が 22% の場合で、

$F_{e:O_2}$	表示した金鉄	$0.7 \sim 0.9$	重量%、
TiO_2		$0.8 \sim 3.0$	重量%、
S_e	$0.001 \sim 0.0035$	重量%、	
CaO	$0.01 \sim 0.035$	重量%、	
Cr_2O_3	$0 \sim 0.05$	重量%、	
CaO	$0 \sim 0.5$	重量%、	
V_2O_5	$0 \sim 0.5$	重量%、	

を含むし、 $F_{e:O_2}$ に換算した金鉄中の $F_{e:O_2}$ に換算した2倍の鉄の割合が $2.2 \sim 3.0\%$ であり、 $4mm$ の厚さで熔融して、標準A光譜を用いて測定した可視光透過率が 30% 以下である頃グレー色ガラスである。

【0018】【明るい火薬の形態】上記着色成分について以下に説明する。 $F_{e:O_2}$ で換算した全鉄の含有量が 1.00 重量部に対して 0.7 重量部よりも少ないとき可視光透過率 T_m が大きくなりすぎる。好ましくは 0.7 重量部以上である。一方、 0.9 重量部よりも多いガラスの始點が困難になる。ガラスを熔融しやすくするために、溶剂を必要とするので、その量の調整を実行に行なうのは容易でない。また、このために他の揮散性が多くの不溶物が生じるおそれがある。より好ましく全鉄の割合は母成分 1.00 重量部に対して 0.87 重量部以下である。

【0019】この全鉄のうち、 $F_{e:O_2}$ で換算した2倍の鉄の含有量が $F_{e:O_2}$ で換算した全鉄の $2.2 \sim 3$

り、生産の安定性を考慮すると、金鉄量の上限はほぼ 0.9 重量%になる。

【0014】しかし、前述の公知例(米国特許明細書第5411922号、特開平8-157232および特開平9-315835)には、具体的に、全鉄が 0.9 重量%以下、 S_e が $3.5 ppm$ 以下で、標準A光譜を用いて測定した $4mm$ 厚度算の可視光透過率が 30% 以下の頃グレー色ガラスを得た例は記載されていない。

【0015】本発明の目的は、従来技術の欠陥を解消す

し、熔解の困難を克服して得られた S_e の含有量はほと

どの大規模の施設を必要とせず、通常のプロトガラス

製造法により製造でき、可視光透過率を低く制御し、無

外線透過率を大幅に低くし、耐候性が高く、容易に中性色が得られるような頃グレー色を呈するガラスを得よ

うとするものである。

【0016】

【問題を解決するための手段】本発明者は、 $F_{e:O_2}$ 、 CaO 、 CoO 、 S_e 、 TiO_2 の組み合わせによる頃グレー色ガラスにおいて、全鉄が 0.9 重量%以下、 S_e が $3.5 ppm$ 以下で、標準A光譜を用いて測定した $4mm$ 厚度算の可視光透過率が 30% 以下にならぬ頃グレー色ガラスが得られることを見出した、本発明に至った。

【0017】本発明は、ソーダライムシリケートガラス

からなる母成分 1.00 重量部に対し、着色成分として、

0%である。2倍の鉄の含有量が 2.2% より少ないと S_e の発色が弱くなり、 S_e の使用量を低減できない。好ましくは 2.4% 以上である。一方、 3.0% より多いと溶融の使用になり、 S_e の揮散量が著しくなる。好ましくは 2.9% 以下である。

【0020】 TiO_2 は紫外線遮断率 T_m を小さくするとともに、鉄の存在をあいまって、 T_m を低くするためには含有される成分である。母成分 1.00 重量部に対して 0.8 重量部以上 TiO_2 を含有することにより、 T_m を低くするとともに、比較的小ない全鉄含有量で、低い T_m を得ることができる。一方、 TiO_2 は母成分 1.00 重量部に対して 3.0 重量部以上とされる。これを超えると、ガラスの詰物性(特に粘土)に悪影響が生じるおそれがある。

【0021】 S_e の含有量が母成分 1.00 重量部に対して 0.001 重量部よりも少ない低い T_m を得にくくなる。好ましくは 0.0012 重量部以上である。一方、 0.0035 重量部よりも多くガラス熔融時の S_e

の揮散量が多くなり、大規模な歯科設備が必要になるおそれがある。好ましくは0.003重量部以下である。
【0022】 CoO は、 Se とバランスして、中性化が得られる程度の量が含有される。具体的には、重量比で Se の5~20倍含まれるので好ましく、より好ましくは7~18倍である。 CoO の含有量が母成分:0重量部に対して0.1重量部より少ないとき T_w が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは、0.012重量部以上である。一方、母成分100重量部に対して0.03重量部よりも多いときガラスの色調が薄みが増び、グレー色調のガラスが得られにくい。好ましくは、0.03重量部以下である。

【0023】 Cr_2O_3 は必須ではないが、本発明のガラスにおいて、さほど抑制効果は高いめで、 T_w を低減させる成分であるので含有させることができると。 Cr_2O_3 の含有量が母成分:100重量部に対して0.05重量部より多いと T_w は低下するが、 Cr_2O_3 自身の吸収により、かえりなるおそれがある。また、 Cr_2O_3 自身が強酸化剤にしてため、完全金属イオンの酸化変化を起こすおそれがある。

【0024】 CeO_2 および O_2 は必ずしも必要はないが、 T_w をより低くするために含有させることができる。しかし、それが母成分100重量部に対して0.5重量部よりも多いと、これの成分の吸収により着色するおそれがある。

【0025】母成分であるソーダライムシリケートガラスは、実質的に重量%で、以下のよう組成であることが好ましい。

SiO_2	65~75%
Al_2O_3	0.1~5%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1.0~18%
CaO	5~15%
MgO	1~6%

【0026】 SiO_2 の含有量が65重量%以下、母成分であるソーダライムシリケートガラスの成分についてでは、%と記載)よりもないおそれがあり、7.5%より多いと耐熱性がなくなり、爆破が危険になる。 Al_2O_3 の含有量が0.1%より少ないと耐水性が低下し、5%より多いと耐水性が低下する。

【0027】 Na_2O 、 K_2O は原料の溶解を促進する成分である。両者の含有量が過多で10.0%より少ないとその効果が小さく、1.8%より多いと耐熱性が悪くなる。 CaO 、 MgO は既存の溶離を促進し耐熱性を改善する成分である。 CaO の含有量が5%より少ない上記の効果が小さく、1.5%より多いと失速しやすくなる。 MgO の含有量が1%より少ないと上記効果が少なく、6.5%より多いと失速しやすくなる。清潔剤として芒硝が用いられるため、その痕跡として、0.0~5%、1.0%程度の SO_3 がガラス中に残存するが通常である。

【0028】本発明のガラスは、4mmの厚さに換算して、 T_w は30%以下であり、2.5%以下が好ましい。典型的には、4mmの厚さに換算した T_w は1.0~3.0%、特に1.0~2.5%になる。本発明のガラスは、自動車用の光学鏡用ガラスにも用いることができるが、自動車のサンルーフやリヤガラスとして用いる場合、以下のよう光光学特性を有することが好ましい。

【0029】また、4mmの厚さに換算して、日制遮光率 T_g は30%以下であることが好ましく、特に好ましくは2.5%以下である。さらに、4mmの厚さに換算して、 T_w は10%以下であることが好ましく、特に好ましくは7%以下である。また、4mmの厚さに換算して、主波長 D_{10} が4.0~5.80nmであることが好ましい。さらに、4mmの厚さに換算して、 P_2 が5%以下であることが好ましく、特に好ましくは5%以下である。

【0030】本明細書を添付して、 T_w 、 T_w はJIS-T-5105により、 T_w はJIS-O-9.05Nにより、それぞれ求めたものである。また、 T_w は標準A光度を、 D_{10} と P_2 は標準C光度を、それぞれ用いて測定したものである。

【0031】本発明のガラスは單層用としては、通常、2.5~5mm厚で販売される。また、合わせガラスとして用いる場合、合わせガラスの最薄部の厚みは通常1.8~2.3mm程度であり、2mmの振幅をもせた状態でのガラス部の厚みは3.6~4.8mm程度となる。

【0032】本発明のガラスの製造法は、特に規定されないが、たとえば、次のようにして製造できる。混合した原料を適切に融解炉に供給し、重油燃焼により1.5~2.0mm程度まで加熱してガラス化する。次いで、この熱湯ガラスを満灌した後、フロート法により所定の厚さのガラス板に形成する。次いで、このガラス板を所定の形状に切断することにより、本発明のガラスが製造される。その後、必要に応じて、刃削したガラスを強化処理し、合わせガラスに加工し、または堆積ガラスに加工することができる。

【0033】「製造物」原料としてケイ砂、長石、苦灰石、ソーダ灰、芒硝、強化第二鋼、耐熱チタン、耐熱コバルト、強化セレン、強化セリウムおよび強化クロムを用い、母成分については、 SiO_2 :71.4、 Al_2O_3 :1.1、 CaO :8.5、 MgO :4.5、 Na_2O :1.8、 K_2O :0.7および SO_3 :0.3(単位:重量%)からなるソーダライムシリケートガラスとなるように、かつ、着色部分については、表1、表2を示す寸胴粗孔が割られるようになし開孔したバッチを、通常のタイプの熔融炉で熔融(O_2 添加2%程度の空気炉)し、その熔融炉に投射された小型フロート試験設備に投射ガラスを供給し4mm厚のグレー色の板ガラスを製造した。

【0034】表1、表2は、各成分100重量部に着色成分として加えたt-Fe₂O₃ (Fe₂O₃に焼却した全鉄)、FeO、CoO、Sc、TiO₂、CeO₂およびCr₂O₃の量(単位:各成分の合計100重量部に対する外掛けの重量%)、REDOX(単位:%)を示す。

【0035】これらの板ガラスについて、T_s (%), T_m (%), T_w (%), D_r (nm) およびP_r

	1	2	3	4
t-Fe ₂ O ₃	0.860	0.840	0.834	0.856
FeO	0.22	0.21	0.21	0.19
TiO ₂	1.03	1.03	1.03	1.06
Sc	0.0027	0.0029	0.0037	0.0022
CoO	0.0239	0.0240	0.0178	0.0234
Cr ₂ O ₃	0.0000	0.0000	0.0000	0.0084
CeO ₂	0.00	0.00	0.05	0.08
REDOX (%)	28.10	28.10	28.10	27.50
T _s (%)	20.35	20.16	14.85	21.19
T _m (%)	18.28	15.97	12.95	19.29
T _w (%)	4.92	4.82	1.97	1.79
D _r (nm)	553.72	554.15	554.75	506.86
P _r (%)	1.23	1.48	1.31	0.52

【0037】

	5	6	7	8
t-Fe ₂ O ₃	0.790	0.769	0.548	0.781
FeO	0.19	0.17	0.12	0.19
TiO ₂	1.58	2.16	0.63	1.83
Sc	0.0010	0.0020	0.0018	0.0005
CoO	0.0178	0.0222	0.0180	0.0153
Cr ₂ O ₃	0.0000	0.0000	0.0023	0.0000
CeO ₂	0.19	0.00	0.05	0.34
REDOX (%)	27.30	23.94	25.06	27.50
T _s (%)	26.76	26.05	34.43	34.60
T _m (%)	29.78	21.33	33.20	40.48
T _w (%)	4.12	3.05	9.76	5.55
D _r (nm)	493.68	562.97	582.61	484.30
P _r (%)	4.42	4.92	1.87	4.71

【0038】

【発明の効果】このように、本発明による淡いグレー色ガラスは、T_s が低く、T_m およびT_w を大幅に低下させたものであり、かつP_r が低いものである。さらに、S

eの使用量が少なく、焼成性に優れるため、通常のタイプの発送機により容易に焼成でき、また、生産性に優れたフロート法により製造できる。